

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09. 6. 2004

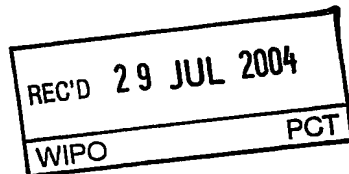
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月 6日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-127846  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [J P 2003-127846]

出願人 株式会社トクヤマ  
Applicant(s):

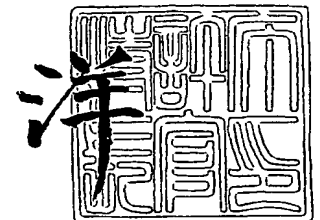


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願

【整理番号】 TTP0305061

【提出日】 平成15年 5月 6日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C01B033/159

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 美谷 芳雄

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 長瀬 克巳

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 - 1 株式会社トクヤマ内

    【氏名】 高椋 敦嗣

【特許出願人】

    【識別番号】 000003182

    【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

    【代表者】 中原 茂明

    【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ  
知的財産部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003584

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 疎水性ヒュームドシリカ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 環状ジメチルシロキサンによって親油度を示す M 値が 4 8 ～ 6 5 に疎水化処理されたヒュームドシリカであって、嵩密度が 8 0 を超え、1.3 0 g/L 以下で、且つ、トルエン中における n 値が 3. 0 ～ 3. 5 であることを特徴とする疎水性ヒュームドシリカ。

【請求項 2】 窒素含有量が 1 5 p p m 以下であり、且つ、金属および金属酸化物不純物の総量が金属換算で 1 0 p p m 以下である請求項 1 記載の疎水性ヒュームドシリカ。

【請求項 3】 4 5  $\mu$ m 以上の凝集粒子の含有量が 2 0 0 p p m 以下である請求項 1 又は 2 に記載の疎水性ヒュームドシリカ。

【請求項 4】 ヒュームドシリカを圧密化処理して嵩を上昇せしめた後、ガス状の環状ジメチルシロキサンと接触せしめることを特徴とする疎水性ヒュームドシリカの製造方法。

【請求項 5】 ヒュームドシリカシリカの嵩密度が 7 0 ～ 1 2 0 g/L となるように圧密化処理を行う請求項 4 記載の疎水性ヒュームドシリカの製造方法。

【請求項 6】 圧密化処理を、真空圧縮機を使用して行う請求項 4 又は 5 記載の疎水性ヒュームドシリカの製造方法。

【請求項 7】 沸点が 3 0 0  $^{\circ}$ C 以下の環状ジメチルシロキサンを用いる請求項 4 ～ 6 のいずれか一項に記載の疎水性ヒュームドシリカの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な疎水性ヒュームドシリカに関する。詳しくは、高い疎水性を示しながら、嵩密度が高く、これにより粉体のハンドリングが良好で樹脂等のマトリックスに容易に短時間に混合でき、しかも、該マトリックス中に高度に分散せしめることが可能な疎水性ヒュームドシリカを提供するものである。

【0 0 0 2】

**【従来の技術】**

ハロゲン化シラン、例えば、四塩化ケイ素を酸水素炎中で加水分解する、所謂、乾式法により得られたヒュームドシリカは、例えば、シリコーン樹脂などの樹脂や塗料等の充填材として広く使用されている。

**【0003】**

ところが、そのヒュームドシリカは、通常、製造工程の発生段階では25 g/L程度の低い嵩密度を有しており、上記充填材として使用する場合のハンドリングが悪いという問題を有する。特に、前記樹脂等のマトリックスとの親和性を高めるためにヒュームドシリカの表面を環状ジメチルシロキサン等の疎水化剤により高度に疎水化处理したものはハンドリング性悪化の傾向が強く、取扱い時の粉立ちがひどく、また、マトリックスへの混練性も悪いものであった。

**【0004】**

従来、嵩密度の高い疎水性ヒュームドシリカの検討は成されており、幾つかの方法が提案されている。例えば、ヒュームドシリカを、ボールミルを使用して処理することによって嵩密度を上昇させた疎水性ヒュームドシリカの製造方法（特許文献1及び2参照）が知られている。

**【0005】**

しかしながら、上記の方法によって得られる疎水性ヒュームドシリカは、高い嵩密度を有するものの、ボールミルを使用することにより、ヒュームドシリカに煎断力がかかり、分散性が低下するという問題がある。

**【0006】**

即ち、上記ボールミルで処理されたヒュームドシリカは、嵩密度140～180 g/L程度の良好な嵩密度を示すが、その処理によって凝集粒子の生成が起り、樹脂等に分散させる際の分散性において、改良の余地があった。

**【0007】**

また、高い嵩密度を有する疎水性ヒュームドシリカを製造するための他の方法としては、嵩密度の低い疎水性ヒュームドシリカを真空圧密する方法が考えられる。しかし、かかる真空圧密による方法では、一般的に約25 g/L程度まで嵩密度を有している疎水性ヒュームドシリカの嵩密度を60～80 g/L程度に高

めるのがせいぜいであり、それ以上の嵩密度の向上は困難であった。

【特許文献1】特開平6-87609号公報

【特許文献2】特開2000-256008号公報

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、高い嵩密度と疎水性を安定して有しながら、樹脂等のマトリックスへ配合した場合の分散性が極めて良好な疎水性シリカを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意研究を重ねた。その結果、ヒュームドシリカを疎水化处理する前に、特定の方法によって圧縮して嵩密度を上昇させた後、環状ジメチルシロキサンと接触せしめて疎水化处理することにより、かかる目的の疎水性ヒュームドシリカを得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は、環状ジメチルシロキサンによって親油度を示すM値が48～70に疎水化处理されたヒュームドシリカであって、嵩密度が80を超え、130 g/L以下で、且つ、トルエン中におけるn値が3.0～3.5であることを特徴とする疎水性ヒュームドシリカである。

【0010】

尚、本願明細書において、上記M値、嵩密度、n値等の物性は、実施例に記載した測定方法に従って測定した値である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の疎水性ヒュームドシリカは、環状ジメチルシロキサンによって疎水化处理されたものである。上記環状ジメチルシロキサンは、公知のものが特に制限されないが、高い疎水性と良好な分散性を実現した疎水性ヒュームドシリカを得るためには、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が好ましい。そのうち、オクタ

メチルシクロテトラシロキサンで疎水化处理されたものであることが、上記効果を一層発現することができ、特に好適である。

#### 【0012】

本発明の疎水性ヒュームドシリカは、上記環状ジメチルシロキサンにより、親油度を示すM値が48以上、好ましくは50～65に疎水化处理されたものである。このような高度な疎水性を示す本発明の疎水性ヒュームドシリカは、樹脂等のマトリックス中で、高い親和性を示し、補強剤としての機能を十分発揮することができる。

#### 【0013】

上記M値は、高いほど親油度が高く、換言すれば、疎水性が高いものといえる。

#### 【0014】

本発明の疎水性ヒュームドシリカは、前記高度な疎水性と共に、嵩密度が80を超え、130 g/L以下という高い嵩密度を示す。かかる嵩密度を有する疎水性ヒュームドシリカは、取扱い時の粉立ちが極めて効果的に防止されると共に、マトリックス、特に、シリコーン樹脂等の樹脂への混練を極めて速やかに行うことができ、ハンドリングが良好である。

#### 【0015】

また、本発明の疎水性ヒュームドシリカは、上記のように、高い嵩密度と高度な疎水性を有する上に、トルエン中におけるn値が3.0～3.5、特に、3.2～3.5であることを特徴とする。

#### 【0016】

尚、n値は、樹脂等のマトリックスへの分散性を示す値であり、この値が大きいほどマトリックスへの分散性が良好であるといえる。

#### 【0017】

前記したような、高度な疎水性と高い嵩密度とを有する疎水性ヒュームドシリカは、シリコーンオイルを始めとするオルガノシロキサン類やヘキサメチルジシラザン等のシラザン類による処理によって得られる、従来の疎水性ヒュームドシリカにおいても達成することは可能である。しかし、本発明の疎水性ヒュームド

シリカのように、かかる物性に加えて、更に  $n$  値が高く、これにより樹脂等のマトリックスへの優れた分散性を兼ね備えた疎水性ヒュームドシリカは、本発明によって初めて提案されたものである。

#### 【0018】

本発明の疎水性ヒュームドシリカの製造方法は特に制限されないが、ヒュームドシリカを環状ジメチルシロキサンで処理する前に、大きな剪断力を与えることのない、圧密化処理により嵩密度を上昇せしめ、次いで、環状ジメチルシロキサンで、好適に処理して疎水化処理する方法が挙げられる。

#### 【0019】

即ち、本発明によれば、ヒュームドシリカを圧密化処理して嵩密度を上昇せしめた後、ガス状の環状ジメチルシロキサンと接触せしめることを特徴とする疎水性ヒュームドシリカの製造方法が提供される。

#### 【0020】

上記製造方法において原料として使用されるヒュームドシリカは、前記乾式法で得られたヒュームドシリカが特に制限なく使用される。代表的なヒュームドシリカの特性を例示すれば、比表面積は、 $40 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好適には  $80 \sim 320 \text{ m}^2/\text{g}$  である。

#### 【0021】

本発明の疎水性ヒュームドシリカの製造方法における重要な要件は、上記ヒュームドシリカを環状ジメチルシロキサンで疎水化処理する前に、高い機械的剪断力を与えることなく、嵩密度を  $70 \sim 120 \text{ g/L}$  に圧密化処理することにある。

#### 【0022】

かかる圧密化処理は、ボールミル等を使用して嵩密度を上昇せしめる方法のような、高い機械的剪断力を与える方法と区別されるものであり、具体的には、減圧（真空）圧縮及び／又は加圧圧縮を主とする方法が挙げられる。

#### 【0023】

上記ヒュームドシリカシリカを減圧（真空）圧縮する方法は、公知の真空圧縮機を使用して実施することができる。代表的な真空圧縮機の構造としては、その

内部より真空引きされているフィルタ状表面を持つドラムを回転させ、該表面にヒュームドシリカを吸引により付着せしめて脱気しながら、該ドラムの回転方向に向かってその表面との間隔が減少する受け面を設け、該受け面とドラム表面との押圧により、嵩密度の高い粉体層をドラム表面に形成後、更にドラムの回転途上にスクレーパー等によりドラム表面から圧密されたヒュームドシリカを引き離す機構を有するものが好適である。尚、上記受け面は同じ構造をしたドラムであってもよい。

#### 【0024】

このような真空圧縮機の実機として、バブコック社製の連続式粉体脱気装置バキュプレス（製品名）等が挙げられる。

#### 【0025】

また、ヒュームドシリカシリカを加圧圧縮する方法としては、ヒュームドシリカが通過できない程度の通気性を有する可撓性容器にヒュームドシリカを充填し、該可撓性容器をプレス機によって圧縮することによって、圧密化処理を実施する方法が挙げられる。

#### 【0026】

上記圧密化処理により嵩密度を上昇せしめた後、疎水化処理することによって、ヒュームドシリカの強固な凝集を生成することが無く、前記高い $n$ 値を有する疎水性ヒュームドシリカシリカを得ることができる。また、かかる圧密化処理により、金属類不純物の混入を防止しながら、高い嵩密度を安定して有する、疎水性ヒュームドシリカを得ることができる。

#### 【0027】

尚、上記ヒュームドシリカの嵩密度は、続く疎水化処理によって若干上昇するため、上記操作によって達成する嵩密度の下限は、 $70\text{ g/L}$ で十分である。しかし、あまり嵩密度を上げ過ぎると得られる疎水性ヒュームドシリカの分散性が低下する傾向が顕著に現れるため、嵩密度の上限は $120\text{ g/L}$ とすることが好ましい。

#### 【0028】

本発明の疎水性ヒュームドシリカの製造方法において、圧密化処理されたヒュ



ームドシリカの疎水化処理は、環状ジメチルシロキサンをガス状で使用した公知の方法によって行うことができる。

#### 【0029】

例えば、環状ジメチルシロキサンとしては、ガス状で上記圧密化処理されたヒュームドシリカと接触させるため、低分子量の環状ジメチルシロキサンが好適に使用される。特に、環状ジメチルシロキサンとして沸点が300℃以下のものを使用することが好ましい。

#### 【0030】

また、上記環状ジメチルシロキサンは、その分子構造内に窒素を含有せず、純度が高いものが、疎水性ヒュームドシリカを樹脂等のマトリックスに添加した場合の着色を防止するために好ましい。

#### 【0031】

この場合、前記環状ジメチルシロキサンのうち、蒸留による精製が容易なオクタメチルシクロテトラシロキサンが好適である。

#### 【0032】

更に、反応促進剤を用いる場合には、アンモニアやアミン類といった窒素化合物を用いないことが、同様に着色を防止するために好ましく、本発明の疎水性ヒュームドシリカにおいては、上記好ましい態様によって、混入する窒素含有量を15ppm以下、好ましくは5ppm以下とすることが好ましい。

#### 【0033】

尚、上記窒素含有量の値は、実施例の中に記載した方法によって測定した値である。

#### 【0034】

本発明の疎水性ヒュームドシリカの製造方法において、上記ヒュームドシリカの疎水化処理方法も、前記ボールミルを使用することにより付与される高い機械的剪断力を与えることの無い条件で行うことが、得られる疎水性ヒュームドシリカシリカに高いn値を与えるために望ましい。具体的には、圧密化処理したヒュームドシリカを攪拌しながらガス化した環状ジメチルシロキサンと接触させる態様が好ましい。

## 【0 0 3 5】

この攪拌は、攪拌翼により行ってもよいし、環状ジメチルシロキサンガスあるいは窒素などの不活性ガスによりヒュームドシリカを流動させることによって行ってもよい。また、その際、水蒸気を共存させる公知の処理方法も、制限なく採用することができる。

## 【0 0 3 6】

上記環状ジメチルシロキサンのヒュームドシリカに対する疎水化剤の量は、前記M値を達成し得る量であればよく、その量は使用する環状ジメチルシロキサンの種類によって異なるため、一概に限定されないが、ヒュームドシリカ 1 0 0 重量部に対して、1 0 ~ 1 0 0 重量部となる範囲より決定すればよい。

## 【0 0 3 7】

尚、疎水化処理後に処理槽に残存する環状ジメチルシロキサンを窒素等の不活性ガスで十分にパージを行った後、疎水性ヒュームドシリカを取り出すことが好ましい。

## 【0 0 3 8】

そして、本発明の疎水性ヒュームドシリカは、ヒュームドシリカの圧密化処理及び疎水化処理において、高い機械的剪断力を与えること無く処理されたものであるため、その分散性を示すn値が高く、且つ、樹脂等のマトリックスへの混合前においても、粗大な凝集粒子が殆ど存在しない。因みに、粒子径  $4.5 \mu\text{m}$  以上の凝集粒子の含有量が、2 0 0 p p m 以下、特に、5 0 p p m 以下を達成することが可能である。

## 【0 0 3 9】

尚、ヒュームドシリカシリカをボールミル等の高剪断力を与える処理方法によって、圧密化処理、疎水化処理して得られた疎水性ヒュームドシリカは、粒子径  $4.5 \mu\text{m}$  以上の凝集粒子の含有量が2 0 0 p p m を超えて存在しており、また、前記n値も低いものである。そのため、かかる疎水性ヒュームドシリカを樹脂等のマトリックスと混合する場合、十分な透明性を得るためには、極めて長時間を必要とするばかりでなく、高出力の混合装置を必要とするため、作業上の不利が生じる。

## 【0040】

また、上記ボールミルを使用する方法のように、高い機械的剪断力を与える処理装置においては、材質が摩耗し、不純物がヒュームドシリカ中に混入する場合がある。

## 【0041】

これに対して、本発明の方法によって得られる疎水性ヒュームドシリカは、金属および金属酸化物不純物の総量を、金属元素換算で10ppm以下、好適には5ppm以下に抑えることができ、樹脂等へ混合して用いた場合、不純物混入で着色を誘発する懸念がなく、また、金属成分の混入を嫌う絶縁材料等の用途において好適である。

## 【0042】

## 【発明の効果】

以上の説明より理解されるように、本発明によれば、嵩密度が高く、しかも、高い疎水性を示し、さらに、高いn値を示すために樹脂等のマトリックスに配合した場合の分散性が極めて良好な疎水性ヒュームドシリカが提供される。

## 【0043】

従って、本発明の疎水性ヒュームドシリカは、その高い嵩密度により取扱い性に優れ、樹脂等のマトリックスに容易に短時間に混合でき、且つ、マトリックス中に極めて良好に分散する。

## 【0044】

具体的には、シリコーン樹脂の充填剤として使用した場合、その高い且つ密度と親油度により混練性に優れるため樹脂中への高充填が可能で、しかも、高いn値により樹脂の中で高分散でき、その結果、得られる樹脂組成物は無色で高い透明性を有し、且つ、高い補強性を発揮することができる。

## 【0045】

尚、本発明の疎水性ヒュームドシリカは、上記シリコーン樹脂の充填材を始め、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ウレタン樹脂やエポキシ樹脂等の粘度調整剤あるいはたれ止め剤としても使用することが可能であり、前記特徴的な諸物性により、さらに種々の効果が期待される。また、本発明の疎水性ヒ

ヒュームドシリカは、それ自体の流動性も優れることから、粉体塗料や消火剤等の用途をはじめとして、一般的な粉末材料の流動性付与のための添加剤として使用することも可能である。

#### 【0046】

##### 【実施例】

以下、本発明を更に具体的に説明するため、実施例を示すが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0047】

尚、実施例において、基本物性であるM値、嵩密度、トルエン中におけるn値、比表面積、窒素含有量、凝集粒子含有量、応用物性である透明性、シリコンオイル中におけるn値、混練性は、下記の方法によって測定した。

#### 【0048】

##### (1) M値

疎水性ヒュームドシリカは水には浮遊するが、メタノールには完全に懸濁する。このことを利用し、以下の方法によって測定した修飾疎水度をシリカ表面疎水基による疎水化処理の指標とした。

#### 【0049】

疎水性ヒュームドシリカ0.2gを容量250mLのビーカー中の50mLの水に添加した。メタノールをビュレットからシリカの全量が懸濁するまで滴下した。この際ビーカー内の溶液をマグネティックスターラーで常時攪拌した。疎水性シリカの全量が溶液中に懸濁された時点を終点とし、終点におけるビーカーの液体混合物のメタノールの容量百分率をM値とした。

#### 【0050】

##### (2) 嵩密度

嵩密度の測定は、1000mLのメスシリンダーへ8分目ほど、ヒュームドシリカを入れ30回タッピングを行い、20分間静置することで行なった。その後、粉面を目盛から読み体積測定し、計量器でメスシリンダー内のヒュームドシリカ重量を測定し、それらの値を嵩密度に換算した。

#### 【0051】

## (3) トルエン中のn値

トルエン中のn値の測定は、Journal of the Ceramic Society of Japan 101 [6] 707-712 (1993) 記載に準じて行った。すなわち、トルエンを20 mLほどビーカーにとり、疎水性ヒュームドシリカを0.3 g加え、超音波分散(150 W、90秒)した後、700 nm、460 nmの吸光度を測定し、その吸光度を下記の式に代入し、得られた数値を分散性の指標とした。数値の大きい方が分散性は良い。

## 【0052】

分散性 =  $2.382 \times \ln \left[ (460 \text{ nm 吸光度}) / (700 \text{ nm 吸光度}) \right]$

## (4) 比表面積

柴田理化学社製比表面積測定装置(SA-1000)を用いて、窒素吸着BET 1点法により測定した。

## 【0053】

## (5) 凝集粒子含有量

疎水性ヒュームドシリカ5 gを量り取り、メタノール50 mLで湿潤させ、その後、純水50 mLを加え疎水性ヒュームドシリカ含有の懸濁液を調製した。次いで、目開き45  $\mu\text{m}$ 、開口面積12.6  $\text{cm}^2$ の篩を用い、5 L/分で水を流しながら、上記懸濁液の全量を篩上に供給し、次いで、さらに5分間水を流し続けた後、篩上に残ったシリカを乾燥後定量し、凝集粒子含有量とした。

## 【0054】

## (6) 窒素含有量

疎水性ヒュームドシリカを5 mgとり、微量窒素分析装置(三菱化学製、TN-10型)にて疎水性ヒュームドシリカが含有する窒素含有量を求めた。

## 【0055】

## (7) 金属類含有量

疎水性ヒュームドシリカ2 gを量り取り、白金皿に移し、この中にメタノール10 mLを加える。これに濃硝酸10 mL、フッ酸10 mLを加えたものを加熱蒸発させ、シリカ分を完全に分解乾固する。一旦、冷却後、濃硝酸2 mLを加え、さらに加熱溶解する。冷却後、この白金皿の内容液を50 mLのメスフラスコ

に移し、純水を標線まで入れ、これを ICP 発光分光分析法（島津製作所製、ICPS-1000IV）にて金属類含有量を測定する。なお、金属類含有量は、Fe、Al、Ni、Cr、Ti について金属元素換算での含有量の総和とした。

#### 【0056】

##### （8）透明性

実用特性評価として、シリコンオイル粘度 3000 c s（センチストークス）170 g に疎水性ヒュームドシリカ 3.4 g を添加し、常温において 1 分間分散及び 3 分間分散（ホモミキサー、特殊機化工業社製）させた後、25℃の恒温槽に 2 時間放置したものを真空脱気し、700 nm の吸光度を測定する。この時の吸光度により透明性を評価した。数値の小さい方が透明性は良い。

#### 【0057】

##### （9）シリコンオイル中の n 値

実用特性評価として、透明性で記載した方法で、調整したサンプルを、トルエン中の n 値と同様な手法にて測定し、算出した。数値の大きい方が分散性は良い。また、1 分間分散と 3 分間分散で差が小さい方が疎水性ヒュームドシリカの分散が短時間で容易に行われることを示す。

#### 【0058】

##### （10）混練性

実用特性評価として、10,000 センチストークスの粘度を有するシリコンオイル 36 g をラボプラスミル（東洋精機製作所製、20R200 型）のミキサー部に予め導入し、ブレードを攪拌させながら、疎水性ヒュームドシリカ 18 g を連続的に充填し、全量がオイルに混練されるまでの時間（秒）を測定した。この時間が短いほど混練性が優れることを示す。

#### 【0059】

##### （11）着色

実用特性評価として、1,000,000 センチストークスの粘度を有するシリコンガム 150 g にシリカ 60 g を添加して、2 本ロール機（井上製作所製、ロール直径 200 mm）で 15 分間練った。その後、厚さ約 7 mm のシートを作成し、着色の程度を目視判定した。表 1 中の判定結果は、○が無色、△がやや

着色、×が着色を示す。

### 【0060】

#### 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例における各種の物性測定は以下の方法による。

#### 実施例 1

ヒュームドシリカ（比表面積  $207 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度  $25 \text{ g/L}$ ）を真空圧縮機により圧密化処理したところ、処理後の嵩密度は  $92 \text{ g/L}$  であった。このヒュームドシリカ  $10.0 \text{ kg}$  を内容積  $300 \text{ L}$  のミキサー中にて攪拌混合し、窒素雰囲気中に置換を行なった。反応温度  $290^\circ\text{C}$  において、オクタメチルシクロテトラシロキサンをガス状で、 $150 \text{ g/分}$  の供給量にて、 $20 \text{ 分}$  供給して1時間ほど疎水化処理を行なった。反応後  $40 \text{ L/分}$  の供給量にて窒素を  $25 \text{ 分}$  供給し、未反応物、反応副生物を除去した。上記により、疎水化処理されたヒュームドシリカの比表面積は  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が  $101 \text{ g/L}$ 、M値が56あり、トルエン中における  $n$  値は3.4であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表1に示す。

### 【0061】

これをシリコンオイルに分散させたところ、容易に分散でき、外観は無色透明で、かつ混練性が良好であった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表2に示した。

### 【0062】

#### 実施例 2

実施例1と同様に圧密化処理を行ったヒュームドシリカ  $10.0 \text{ kg}$  を内容積  $300 \text{ L}$  のミキサー中にて攪拌混合し、窒素雰囲気中に置換を行なった。反応温度  $280^\circ\text{C}$  において、オクタメチルシクロテトラシロキサンをガス状で、 $150 \text{ g/分}$  の供給量にて、 $15 \text{ 分}$  供給して2時間ほど疎水化処理を行なった。反応後  $40 \text{ L/分}$  で窒素を  $25 \text{ 分}$  供給し、未反応物、反応副生物を除去した。上記により、疎水化処理されたヒュームドシリカの比表面積は  $167 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が9

9 g/L、M値が5.1あり、トルエン中におけるn値は3.3であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表1に示す。

#### 【0063】

これをシリコンオイルに分散させたところ、容易に分散でき、外観は無色透明で、かつ混練性が良好であった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表2に示した。

#### 【0064】

##### 実施例3

ヒュームドシリカ（比表面積  $204 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度  $26 \text{ g/L}$ ）を真空圧縮機により圧密化処理したところ、処理後の嵩密度は  $114 \text{ g/L}$  であった。このヒュームドシリカを実施例1と同様な方法により疎水化処理を行った。得られた疎水性ヒュームドシリカの物性は比表面積  $159 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が  $126 \text{ g/L}$ 、M値5.5、トルエン中におけるn値は3.3であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表1に示す。

#### 【0065】

これをシリコンオイルに分散させたところ、容易に分散でき、外観は無色透明で、かつ混練性が良好であった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表2に示した。

#### 【0066】

##### 実施例4

実施例3と同様にして圧密化処理を行って得られたヒュームドシリカを、疎水化剤にヘキサメチルシクロトリシロキサン5重量部、オクタメチルシクロテトラシロキサン7.5重量部、デカメチルシクロペンタシロキサン20重量部からなる環状ジメチルシロキサン混合物を使用した以外は、実施例1と同様な方法により疎水化処理を行った。得られた疎水性ヒュームドシリカの物性は比表面積  $162 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が  $124 \text{ g/L}$ 、M値5.5、トルエン中におけるn値は3.3であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表1に示す。

#### 【0067】

これをシリコンオイルに分散させたところ、容易に分散でき、外観は無色透



明で、かつ混練性が良好であった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

#### 【0068】

##### 実施例 5

ヒュームドシリカ（比表面積  $305 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度  $25 \text{ g/L}$ ）を真空圧縮機により圧密化処理して嵩密度  $76 \text{ g/L}$  を得、引き続き、疎水化剤にデカメチルシクロペンタシロキサンを使用し、実施例 1 と同様な方法により疎水化処理を行った。得られた疎水性ヒュームドシリカの物性は比表面積  $225 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が  $87 \text{ g/L}$ 、M 値 56、トルエン中における  $n$  値は 3.4 であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表 1 に示す。

#### 【0069】

これをシリコンオイルに分散させたところ、容易に分散でき、外観は無色透明で、かつ混練性が良好であった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

#### 【0070】

##### 比較例 1

ヒュームドシリカ（比表面積  $207 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度  $25 \text{ g/L}$ ）を圧密化処理せずにそのままの嵩で内容積  $300 \text{ L}$  のミキサーに仕込み、実施例 1 と同様な方法により疎水化処理を行った。仕込み量は  $2 \text{ Kg}$  である。得られた疎水性ヒュームドシリカの物性は比表面積  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が  $31 \text{ g/L}$ 、M 値 58、トルエン中における  $n$  値は 3.4 であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表 1 に示す。

#### 【0071】

これをシリコンオイルに分散させたところ、外観は無色透明であったが、混練性試験に於いて 280 秒もかかり、非常に悪かった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

#### 【0072】

##### 比較例 2

比較例 1 で調製した嵩密度  $31 \text{ g/L}$  の疎水性ヒュームドシリカを真空圧縮機

により圧密化処理したが、圧密化後の嵩密度は  $59 \text{ g/L}$  までしか上昇しなかった。この疎水性ヒュームドシリカは  $M$  値 57、トルエン中の  $n$  値は 3.4 であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表 1 に示す。

#### 【0073】

また、この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

#### 【0074】

##### 比較例 3

実施例 1 において、疎水化剤として、ポリジメチルシロキサンを使用し、これを粘度  $50 \text{ センチストークス}$  の液状で、 $100 \text{ g/分}$  の供給量にて 20 分供給して疎水化処理を行った以外は、実施例 1 と同様な方法によりヒュームドシリカを圧密処理後、疎水化処理を行った。上記により、疎水化処理されたヒュームドシリカの比表面積は  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が  $111 \text{ g/L}$ 、 $M$  値が 63 あり、トルエン中における  $n$  値は 2.9 であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表 1 に示す。

#### 【0075】

これをシリコンオイルに分散させたところ、混練性が良好であったが、外観はやや白濁した。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

#### 【0076】

##### 比較例 4

実施例 1 で示した嵩密度  $25 \text{ g/L}$  のヒュームドシリカを容積 7 リットルのボールミル ( $\phi 10$  アルミナ製ボール、ボール充填率 30%) で処理し、処理後の嵩密度を  $91 \text{ g/L}$  とした。このヒュームドシリカ  $100 \text{ g}$  を 2 L のミキサーで攪拌混合し、窒素雰囲気中に置換を行なった。反応温度  $290^\circ\text{C}$  において、オクタメチルシクロテトラシロキサンを  $10 \text{ g/分}$  で 3 分供給して 1 時間ほど疎水化処理を行なった。反応後  $0.8 \text{ L/分}$  で窒素を 25 分供給し、未反応物、反応副生物を除去した。上記により疎水化処理された疎水性ヒュームドシリカの物性は比表面積  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が  $97 \text{ g/L}$ 、 $M$  値 53、トルエン中における  $n$

値は 2. 5 であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表 1 に示す。

【0 0 7 7】

これをシリコンオイルに分散させたところ、混練性が良好であったが、分散は容易ではなく、外観は白濁のみならずやや黄色に着色した。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

【0 0 7 8】

比較例 5

比較例 1 で調製した嵩密度  $3.1 \text{ g/L}$  の疎水性ヒュームドシリカを比較例 4 で示したボールミルを用いて処理し、嵩密度を上昇せしめた。得られた疎水性シリカの物性は、比表面積  $153 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が  $1.24 \text{ g/L}$ 、M 値 55、トルエン中における n 値は 2. 7 であった。

【0 0 7 9】

これをシリコンオイルに分散させたところ、混練性が良好であったが、外観は白濁し、且つ黄色に着色した。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

【0 0 8 0】

【表1】

表 1

	疎水性ヒュームドシリカ 製造条件			疎水性ヒュームドシリカ基礎物性					
	圧 密 機	疎水化処理 前の嵩密度	疎水化剤	疎水化 処理後の 嵩密度	トルエン 中のn 値	M値	凝集 粒子 含有量	窒素含 有量	金属類 含有量
		g/L		g/L		vol%	ppm	ppm	ppm
実施例1	真空 圧縮 機	92	D4	101	3.4	56	0	<2	<2
実施例2		92	D4	99	3.3	51	0	<2	<2
実施例3		114	D4	126	3.3	55	4	<2	<2
実施例4		114	D4混合物	124	3.3	55	4	<2	<2
実施例5		76	D5	87	3.4	56	0	<2	<2
比較例1	なし	25	D4	31	3.4	58	0	<2	<2
比較例2	真空 圧縮 機	—	D4	※59	3.4	57	40	<2	<2
比較例3		92	シリコンオ イル	111	2.9	63	20	<2	<2
比較例4	ボ ル ミ ル	91	D4	97	2.7	53	2300	<2	33
比較例5		—	D4	*124	2.5	55	800	<2	47

D4: オクタメチルシクロテトラシロキサン

D5: デカメチルシクロペンタシロキサン

D4混合物: ヘキサメチルシクロトリシロキサン5重量部、オクタメチルシクロテ  
トラシロキサン75重量部、デカメチルシクロペンタシロキサン20重  
量部からなる環状ジメチルシロキサン混合物

※ 疎水化物(31g/L)の物について嵩密度を向上させる処理した結果を示す。

【表 2】

表 2

	シリコーン応用物性測定					
	透 明 性		シリコーンオイル中のn 値		混練性	色
	1分間分散	3分間分散	1分間分散	3分間分散	秒	
実施例1	0.12	0.11	2.4	2.5	57	○
実施例2	0.13	0.12	2.4	2.5	59	○
実施例3	0.14	0.13	2.3	2.4	47	○
実施例4	0.14	0.13	2.3	2.4	49	○
実施例5	0.10	0.09	2.5	2.6	78	○
比較例1	0.12	0.11	2.4	2.5	280	○
比較例2	0.12	0.11	2.3	2.5	173	○
比較例3	0.21	0.17	1.9	2.1	52	○
比較例4	0.30	0.22	1.5	1.9	61	△
比較例5	0.39	0.26	1.3	1.7	51	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い疎水性を示しながら、嵩密度が高く、これにより粉体のハンドリングが良好で樹脂等のマトリックスに容易に短時間に混合でき、しかも、該マトリックス中に高度に分散せしめることが可能な疎水性ヒュームドシリカを提供する。

【解決手段】 環状ジメチルシロキサンによって親油度を示すM値が43～70に疎水化处理されたヒュームドシリカであって、嵩密度が80を超え、130 g/L以下で、且つ、トルエン中におけるn値が3.0～3.5であり、この疎水化ヒュームドシリカは、ヒュームドシリカを減圧圧縮又は加圧圧縮による圧密化处理をして嵩を上昇せしめた後、ガス状の環状ジメチルシロキサンと接触せしめることによって得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2003-127846

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000003182]

1. 変更年月日

2003年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町1番1号

氏 名

株式会社トクヤマ